تحولات ریزساختاری و ترکیبی سیستم نیکل- مس بر حسب سرعت آسیاکاری حین فرآیند پوشش‌دهی مکانیکی سطح (SMC)*

ایمان فرح بخش[۱] علیرضا ذاکری[۲]

چکیده

در دهه اخیر، عملیات پوشش‌دهی سطوح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی که در این مقاله "پوشش‌دهی مکانیکی سطح (Surface Mechanical Coating (SMC)" معرفی شده است، به عنوان روشی نوین و بنیادی مورد توجه برخی از محققین قرار گرفته است. در تحقیق پیش رو، بررسی تاثیر پارامتر سرعت آسیاکاری بر فرآیند پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC) در بازه ۲۰۰ تا ۵۰۰ دور بر دقیقه برای دو مدت زمان ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاکاری مدنظر واقع شده است. از آنجایی که افزایش سرعت آسیاکاری منجر به افزایش انرژی وارده به پودر و همچنین افزایش دمای محفظه می‌گردد، لذا تغییرات ریزساختاری و ترکیبی در پودر و پوشش اجتناب ناپذیر است. بدین منظور جهت بررسی‌های ساختاری و ترکیبی از آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکرو آنالیزر پروب الکترونی استفاده گردید. لازم به ذکر است که، به منظور انجام عملیات پوشش‌دهی، از پودر مس به همراه گلوله نیکل استفاده گردید و بررسی‌ها از چهار منظر مختلف مورد توجه قرار گرفت؛ سطح خارجی پودر و گلوله و سطح مقطع برشی پودر و گلوله. نتایج نشان داد که تکمیل تشکیل محلول جامد Cu-Ni برای نمونه‌های با مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و برای نمونه های با مدت زمان ۶۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه حاصل گردیده است. همچنین مشخص گردید که در نمونه با ۶۰ ساعت آسیاکاری در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه ضخیم‌ترین پوشش (حدود ۲۲۰ میکرومتر) حاصل گردیده است. ضمنا مکانیزم تشکیل پوشش حین فرآیند SMC با توجه به بررسی‌های میکروسکوپی استخراج گردید.

واژه‌های کلیدی پوشش‌دهی مکانیکی سطح، سرعت آلیاژسازی مکانیکی، محلول جامد مس-نیکل، گلوله نیکلی، نفوذ مکانیکی.

Microstructural and Compositional Evolution of Ni-Cu Solid Solution versus Mechanical Alloying Speed during Surface Mechanical Coating (SMC)

I. Farahbakhsh A. Zakeri

Abstract

Recently, surface coating process by mechanical alloying method was considered as a new and fundamental method. The method in this paper was introduced as "surface mechanical coating (SMC)". In this research, effect of speed milling parameters on mechanical surface coating process in the range of 200 to 500 rpm for both 20 and 60 hour milling time was considered. Since the milling speed leads to increased energy and higher chamber temperature, then microstructural and compositional changes in the powder and coating are inevitable. X-ray diffraction, electron probe micro analyzer and scanning electron microscope were used to study the structure and composition properties. It should be mentioned that in this research copper powder and nickel ball were used as initial materials. The results showed that the completed formation of Cu-Ni solid solution was acquired after 20 hours of milling at 400 rpm and 60 hours of milling at 300 rpm. It was found that the thickest coating layer of about 220 µm was obtained after 60 hours of milling at 400 rpm. The solid solution formation mechanism during SMC process was extracted according to microscopic examination.

Key Words Surface Mechanical Coating (SMC), Speed of Mechanical Alloying, Cu-Ni Solid Solution, Ni Ball, Mechanical Diffusion.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دانشکده مهندسی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان.

(۲) دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

DOI:

مقدمه

در اغلب صنایع خرابی مواد مهندسی، مشکلات و هزینه‌های مالی فراوانی را تحمیل می نمایند. اصلاح ساختار و خواص سطح و تولید آلیاژهای جدید می‌تواند در حل این معضل اساسی نقش مهمی داشته باشند. امروزه، مواد با ساختار نانویی به دلیل بهبود کیفیت و ارتقا خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نظیر استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و اکسید شدن در دما و فشارهای بالا، هدایت الکتریکی و غیره مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [١،٢]. حال اگر این مواد با ساختار نانوکریستال در سطح ایجاد گردند باعث بهبود خواص سطحی می گردند. روش‌های متعددی جهت ایجاد سطوح نانوکریستال وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: تغییر شکل شدید پلاستیکی، رسوب‌گذاری الکتریکی، روش‌های شیمیایی و آلیاژسازی مکانیکی [٣،٤]. اخیراً پوشش دهی سطح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی جذاب، جهت تولید پوشش‌های آلیاژی همگن و یکنواخت در فاز جامد در دمای اتاق با ساختار نانویی، مورد توجه قرار گرفته است [٥،٦]. در طول این فرآیند، برخوردهای متوالی گلوله‌ها با پودر و سطح نمونه موجب جوش سرد، شکست و جوش سرد مجدد ذرات پودر به یکدیگر و به سطح نمونه می‌شود؛ به عبارت دیگر، نیروی برخورد گلوله‌ها در یک آسیای پر انرژی منجر به ایجاد پوشش‌های با ساختار نانوکریستالی می‌گردد.

خصوصیات مس باعث شده تا این فلز کاربردهای متنوعی در صنایع وابسته به علم مواد و مهندسی متالورژی داشته باشد [٧]. اما می‌توان با فرآیند آلیاژسازی ترکیبات مفیدی ایجاد کرد که از نظر خواص باعث بهبود مس گردد. آلیاژ Cu-Ni علاوه بر اصلاح و بهبود برخی از خواص مس، باعث افزایش کاربرد مس در صنایع مختلف می گردد. با توجه به حساسیت کم آن در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار عالی و ساخت آسان، این آلیاژ در کشتی سازی و لوله آب دریا [٨] و همچنین برای ساخت پمپ، سوپاپ‌ها و برخی از اجزای مبدل‌های حرارتی، در تماس با محصولات اسیدی، مواد و مشتقات آلی نفتی استفاده می‌شود [٩]. عمدتا روش های مورد استفاده جهت سنتز آلیاژ Cu-Ni عبارتند از: روش‌های الکتروشیمیایی [١٠]، روشهای احیاء فاز مایع [١١]، استحصال از مخلوط اکسیدها و تکنیک‌های احیاء [٩] و روش‌های فیزیکی [١٢].

بت و همکاران [١٣] نشان دادند که آلیاژسازی مکانیکی بر روی سیستم Cu-Ni منجر به تغییرات اندازه ذرات و در نتیجه تغییر در دمای کوری این ترکیب می‌گردد. دوریوالت و همکاران [١٤] دریافتند که خواص نانوساختارها با عیوب موجود در آنها بسیار به هم مرتبط می‌باشد، همچنین آنها توانستند با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni به اندازه کریستالیت در حدود کمتر از ٥٠ نانومتر دست یابند. گررویاز و همکاران [١٥،١٦] یافتند که ٧٠ ٪ کریستالیت های سیستم Cu-20%Ni پس از ٥٠، ١٠٠ و ٢٤٠ ساعت آسیاکاری به ترتیب دارای اندازه کمتر از ٣٥، ٢٢ و ١٦ نانومتر خواهند داشت. آنها مکانیزم غالب تغییر شکل ذرات را در این سیستم دوتایی، لغزش عنوان کردند، در حالی قبلاً هلسترن [١٧] این مکانیزم را ناشی از فرآیندهای برشی اعلام کرده بود. کریمبیگی و همکاران [١٨] نشان دادند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سیستم Cu-Ni اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های اولیه آسیاکاری به شدت کاهش می یابند، به این سبب سرعت نفوذ اتمی این دو عنصر در شبکه کریستالی یکدیگر از همان ابتدا آغاز می گردد. در حالی که کرنش شبکه به طور پیوسته افزایش می یابد. همچنین آنها دریافتند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni، تغییرات ساختاری و

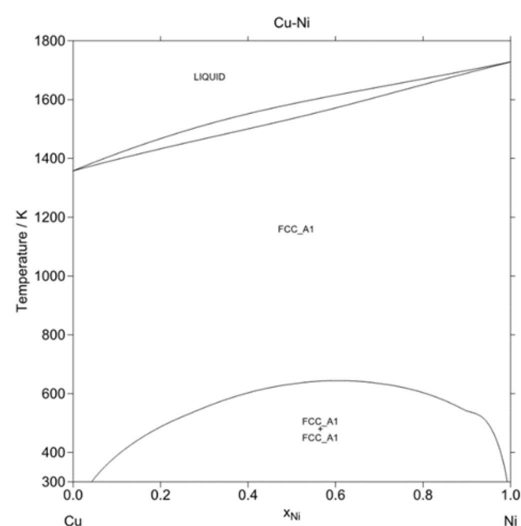
تغییرات پارامتر شبکه بـرای فازهـای غنـی از نیکـل بـه مراتب شدیدتر از فازهای غنی از مس می‌باشد.

در این تحقیق به چند دلیل از سیسـتم نیکـل-مـس استفاده گردیده است:

۱. همانطور که پیشـتر ذکـر شـد، بـه دلیـل کاربردهـای گسترده صنعتی که این سیستم دارد.

۲. امکـان انحـلال کامـل در گسـترەی تمـام ترکیبـات شیمیایی دو عنصر فراهم است (شکل ۱)،

۳. هزینه‌های تولیـدش جهـت کاربردهـای صـنعتی بـه مراتب کمتر از تولید ترکیبات دیگری شـامل عناصـر کبالت، تنگستن و مولیبدن و غیره مـی‌باشـد. هـدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر سرعت آسـیاکاری بـر نفـوذ دو جانبـه نیکـل و مـس در حـین فرآینـد پوشش‌دهی مکانیکی سطح (SMC) می‌باشـد. بـدین منظور ذرات پودر مس توسط گلوله‌هـای نیکلـی در سـرعت‌هـای مختلـف آسـیاکاری، مخلـوط شـده و تغییـرات سـاختاری و ترکیبـی آن از سـه منظـر، ۱. پوشش، ۲. پودر و ۳. سطح گلوله با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسـکوپ الکتـرون روبشی و همچنین میکروآنـالیزور پـروب الکترونـی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱ دیاگرام فازی مس-نیکل [۱۹]

روش آزمایش

آماده سازی نمونه

آلیاژسازی مکانیکی در آسیای گلولـه‌ای مـاهواره‌ای پـر انـرژی تـک محفظـه‌ای (مـدل Fritsch P-6)، و در محفظـه‌ای از جـنس فـولاد سـخت کـاری شـده بـا ظرفیت ۱۲۵ میلی‌لیتر انجام شد. ۱۵ عدد گلولـه نیکلـی با خلوص ۹۹/۹۵ ٪ و قطر ۹ میلیمتـر و پـودر مـس بـا خلـوص بـیش از ۹۹/۹۹ ٪ و انـدازه ذرات حـدود۲۰۰ میکرومتر به عنوان مواد شارژ اسـتفاده گردیـد. لازم بـه ذکر است کـه در ایـن تحقیـق از پـودر نیکـل اسـتفاده نگردید. در حین عملیات آسیاکاری ذرات نیکـل در اثـر پدیده ی شکست از سطح گلولـه هـای نیکلـی جـدا و وارد پودر مس شده که نهایتا منجر بـه تشـکیل محلـول جامد Ni-Cu گردید. در این تحقیـق، بـه منظـور حفـظ تعادل بین جوش سرد و شکست و همچنین جلـوگیری از به هم چسبیدگی ذرات پودر، یک درصد وزنی اسـید استریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به پودرهـای اولیه اضافه شد [۲۰]. جهت پیشگیری از اکسـید شـدن نمونـه‌هـا، محفظـه در داخـل دسـتگاه glove box و در حضور اتمسفر آرگون (با خلوص ۹۹/۹۹ ٪) شارژ شده و اتمسفر آرگون در درون محفظه توسط واشر اورینـگ کاملاً محفوظ گردید [۲۱]. به منظور جلـوگیری از بـالا رفـتن دمـای داخلـی محفظـه، بعـد از هـر ۶۰ دقیقـه آسیاکاری، ۱۰ دقیقه فاصله زمـانی جهـت خنـک شـدن محفظه در نظر گرفته شـد [۲۲]. شـرایط آسـیاکاری در سرعت‌هـای ۲۰۰، ۳۰۰، ٤۰۰ و ۵۰۰ دور بـر دقیقـه، در مدت زمان‌هـای ۲۰ و ۶۰ سـاعت، و بـا نسـبت وزنـی گلوله به پودر معادل ۱:۳۰ در نظر گرفته شد. شـرایط و پارامترهای مورد بررسی در این آزمایش در جـدول (۱) آورده شـده اسـت. در انتهـا بعـد از اتمـام هـر مرحلـه عملیـات آسـیاکاری درپـوش محفظـه در درون گـلاو باکس (glove box) در حضور گاز آرگـون بـاز شـده و گلوله‌ها و پودر باقیمانده جهت انجام آنالیزهای بعدی از

آن خارج شدند.

جدول ۱ شرایط نمونه‌های مختلف مورد بررسی

گروه ها	نمونه ها	مدت زمان (h)	سرعت آسیاکاری (rpm)
گروه ۱	۱	۲۰	۲۰۰
	۲	۲۰	۳۰۰
	۳	۲۰	٤۰۰
	٤	۲۰	۵۰۰
گروه ۲	۵	٦۰	۲۰۰
	٦	٦۰	۳۰۰
	۷	٦۰	٤۰۰

تجهیزات آنالیز

نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس مدل JEOL (JDX8030) بـا اسـتفاده از تشعشـع $Cu_{K\alpha}$ (0.15405 λ=nm) با اسکن سریع (۸ درجه بر دقیقه) بین زوایـای ۳۰-۱۰۰ درجه و با اسکن آهسته (۰/۲ درجه بر دقیقـه) بین زوایای ٤۵/۵-٤۱/۵ درجـه آنـالیز شـدند. همچنـین جهت بررسی و تعیـین انـدازه ی ذرات و مورفولـوژی پـــودر از میکروســـکوپ الکتـــرون روبشـــی مدل JEOL (JSM-5700) با ولتاژ ۱۵ الی ۲۰ کیلوولـت و از میکروآنـالیزور پـروب الکترونـی (EPMA-1720 Shimadzu) جهت بررسـی توزیـع عناصـر در محلـول جامد استفاده گردید.

روش انجام محاسبات

محاسبه اندازه دانه، کرنش شـبکه و پـارامتر شـبکه. روش ویلیامسون-هال: عموماً از پیک‌های پـراش اشـعۀ ایکس جهت بررسی و تحلیل ساختار مواد نانوکریستال خصوصاً تعیـین متوسـط انـدازۀ دانـه و کـرنش شـبکه استفاده می‌شود [۲۳،۲٤]. به منظور بررسی این خـواص روابط متعددی تـاکنون ارائـه شـده اسـت کـه رابطـه‌ی ویلیامسون- هال از مهمترین آنها می‌باشد [۲۵].

$$\beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{d} + A\varepsilon\sin\theta \qquad (۱)$$

عبارت اول در سمت راست این رابطـه مربـوط بـه اندازۀ دانه است که مستقل از زاویۀ پـراش مـی‌باشـد و عبارت دوم آن میکروکرنش موجود در شـبکه را نشـان می‌دهد که به زاویۀ پراش وابسته اسـت. λ طـول مـوج اشعۀ ایکس بکار رفته (برحسب نانومتر)، K ثابت شـرر که به شکل کریستالیت و اندیس صفحۀ پـراش بسـتگی دارد و در بازۀ ۰/۸۷ تا ۱ قرار می‌گیرد و معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می شود. پارامتر A یک ضریب ثابت است و به تابعی که برای تطابق با داده‌های تجربی پراش استفاده شده وابسته است. پارامتر d اندازۀ کریستالیت (بر حسب نانومتر) و θ زاویه‌ی براگ (بر حسب درجه) می‌باشد. ε بیشترین مقدار کرنش موجود در میکروساختار ماده و β پهن‌شدگی ناشی از کـرنش و انـدازۀ دانـه (بـر حسـب رادیان) است که براساس تابع گوسی طبـق معادلـه زیـر محاسبه می‌شود [۲٦-۲۹]:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \qquad (۲)$$

که در آن β_{obs} پهنای پیک در نصف شـدت بیشـینه نمونه و β_{inst} پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه است.

روش کوهن: برای محاسبۀ پارامتر شبکه با کمترین خطا می‌توان از روش کوهن که حاصل حـل دو معادلـۀ زیـر است، استفاده نمود.

$$\sum \alpha\sin^2\theta = A\sum\alpha^2 + C\sum\alpha\delta \qquad (۳)$$

$$\sum \delta\sin^2\theta = A\sum\alpha\delta + C\sum\delta^2 \qquad (٤)$$

کـه در آن $\alpha=(h^2+k^2+l^2)$ و $A=\lambda^2/4a_0^2$، C عـددی ثابت و $\delta= 10\sin^2 (2\square)$ می باشد.

محاسبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشـی هـر ضربه. متغیرهـای فرآینـد آلیاژسـازی مکـانیکی ماننـد، مدت زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، نسـبت وزنـی گلوله به پودر و عامـل کنتـرل کننـده واکـنش، بـرروی

ســـاختار و مورفولـــوژی پـــودر نهـــایی تأثیرگـــذار هستند [۳۰]. در گذشته، تلاش‌های زیادی بـرای شـبیه-سازی اقلام مختلف فرآیند آسیاکاری از جمله؛ سـرعت گلوله، فرکانس برخورد و انرژی جنبشی انتقالی به پودر در حین عملیات آسیاکاری انجام گرفته است [۳۱-۳۵]. ابدلاویی و گافت [۳۱،۳۲] معادلـه‌هـایی بـرای محاسـبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشـی انتقـال یافتـه از گلوله به پودر اثبات کرده اند. بر اساس مـدل و فرضـیه آنها، سرعت برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

$$\left\|\vec{V}_c\right\|^2 = (R\Omega)^2 + (r - r_b)^2\,\omega^2\left(1 + \frac{2\omega}{\Omega}\right) \qquad (٥)$$

و انرژی برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

$$E_k = \frac{1}{2} m \left\|\vec{V}_c\right\|^2 \qquad (٦)$$

به طوری که R فاصله بـین مرکـز دیسـک و مرکـز محفظه، r شـعاع محفظـه، r_b شـعاع گلولـه، Ω سـرعت چرخش دیسک، ω سرعت چرخش محفظه و m جـرم گلوله می‌باشد [۳۱]. مشخصا چرخش سـریع تـر آسـیا باعث تحمیل انرژی بیشتر به پـودر مـی گـردد. لازم بـه ذکر است که، حرکت چرخشی گلوله ها بر روی دیواره داخلـی محفظـه باعـث افـزایش دمـای محفظـه می‌گردد [۳۰]. در جدول (۲) مقـادیر سـرعت برخـورد گلوله و انرژی جنبشـی هـر ضـربه بـرای سـرعت‌هـای مختلف آسیاکاری محاسبه و ارائه شده است.

جدول ۲ مقادیر سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه در زمان برخورد برحسب سرعت آسیاکاری

شرایط آسیاکاری (ω /Ω)	سرعت برخورد V_c (m/s)	انرژی جنبشی هر ضربه (J)
۲۰۰/۱۲	۰/۳٦	۰/۳۷
۳۰۰/۱۸	۰/۵۵	۰/۸٤
٤۰۰/۲٤	۰/۷۳	۱/٤۹
۵۰۰/۳۰	۰/۹۱	۲/۳۳

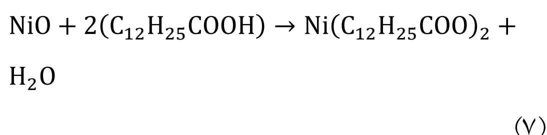
نتایج و بحث

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

در شـکل (۲) الگوهـای پـراش اشـعه ایکـس بـرای نمونـه‌هـای گـروه ۱ و ۲ در دو حالـت اسـکن سـریع (زوایای ۳۰ تا ۱۰۰ درجـه) و اسـکن آهسـته (زوایـای ٤۱/۵ تا ٤۵/۵ درجه) ارائه شده است. همـانطور کـه در این تصویر ملاحظه می‌گردد، در نمونه بـا سـرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه مقدار ناچیزی نیکل از سطح گلوله جـدا و وارد پودر شده است، در نمونه با سـرعت ۳۰۰ دور بـر دقیقه مقدار پیک نیکل رشد کرده اسـت، کـه مـی تـوان علت آن را به افزایش انرژی وارده به سطح گلولـه و در نتیجه جدایش مقادیر بیشتر لایـه هـای نیکـل از سـطح گلوله ارتباط داد. برای هر دو نمونه ۲۰۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه تشکیل محلول جامد جزئی Ni-Cu مشـاهده مـی گردد. همچنین در نمونه با سـرعت ۳۰۰ دور بـر دقیقـه شدت پیک اصلی کاهش یافته و پهن تر شده است، کـه می‌تواند نشان دهندۀ کـاهش انـدازه دانـه و یـا آمـورف شدن جزئی باشد. کاهش اندازه دانه خود عامل مطلوبی جهت نفوذ عمیقتر و بیشـتر اتـم‌هـای نیکـل بـه داخـل ساختار کریستالی مس می باشد. برای نمونـه هـای ٤۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه ، پیک اصلی به سمت زوایای بیشتر شیفت کرده است که می‌تواند نشان‌دهنده انحلال مقادیر بیشتر اتم نیکل در داخل شبکه مس و در نتیجه تشـکیل و تکمیل محلول جامد Ni-Cu باشد. در شـکل (۲-ج و د) نیز الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های گروه ۲ ارائه شده است. با توجه به این دو تصویر ملاحظه مـی گردد که تشکیل محلول جامد کامل Ni-Cu در سـرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه میسر گردیده است.

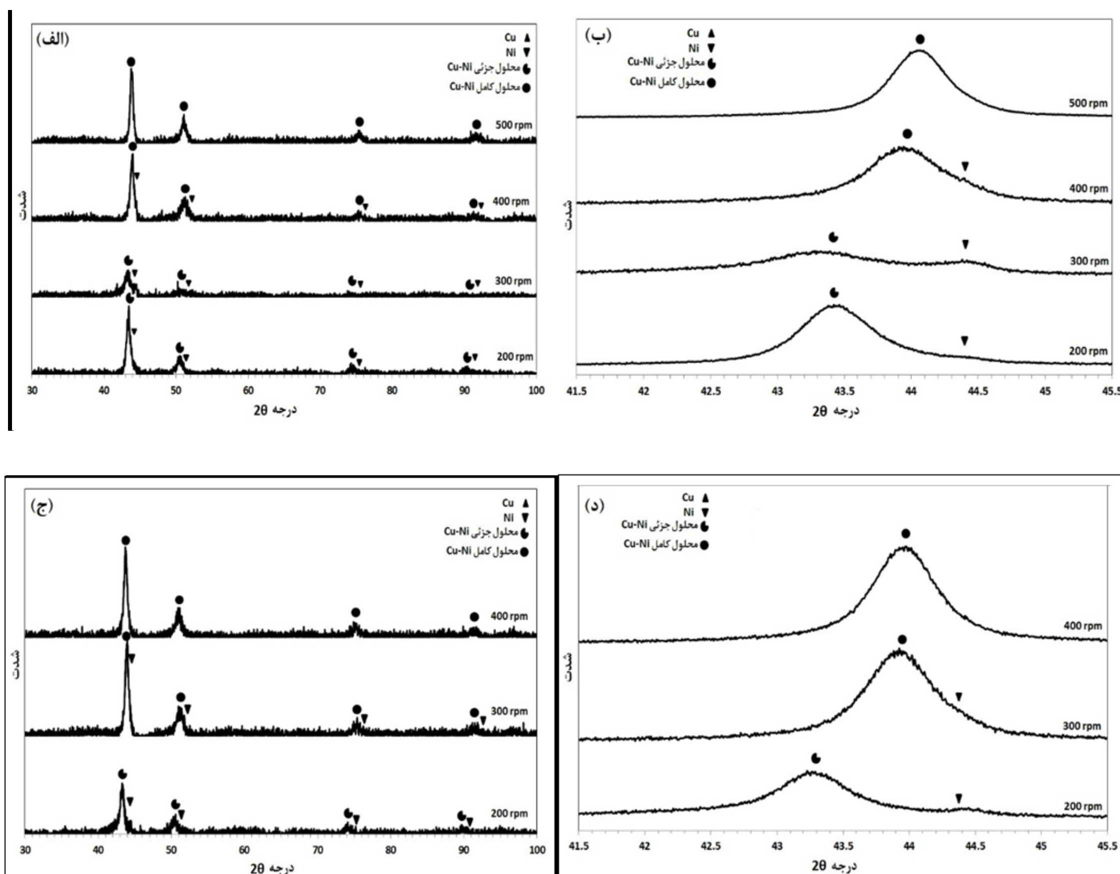
در ادامه الگوی پراش مربوط به آنـالیز پـراش اشـعه ایکس از سطح گلولـه‌هـا نیـز جهـت بررسـی تغییـرات ترکیبی و ساختاری پوشش و مقایسه آن با آنالیز پـراش اشعه ایکس پودر ارائه شـده اسـت (شـکل ۳). مقایسـه شکل (۲) و شکل (۳) نشان دهنده روند نسـبتاً یکسـان

در هر دو الگوی پراش می‌باشد. ضمن این‌که با توجه به این الگوی پراش و محاسبات انجام شده توسط رابطه ویلیامسون–هال ملاحظه می‌شود که اندازه کریستالیت‌ها در سطح گلوله به سرعت به سمت ابعاد نانومتری حرکت می‌کند. در این الگوها پیک مربوط به اکسید نیکل نیز مشاهده می‌گردد [۳۶]، که مربوط به لایه بسیار نازک (حدود یک میکرومتر) بر روی سطح گلوله‌های نیکلی می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌گردد با افزایش سرعت آسیاکاری این پیک تا حد زیادی حذف گردیده است. با توجه به فرمول شیمیایی اسید استئاریک ($C_{12}H_{25}COOH$) که به عنوان عامل کنترل کننده واکنش مورد استفاده قرار گرفته است، این احتمال وجود دارد که اکسید نیکل توسط اسید استئاریک از حالت اکسیدی خارج شده باشد. به این صورت که در اثر واکنش بین اسید استئاریک و اکسید نیکل طبق معادله شیمیایی زیر مقداری استئارات نیکل تولید شود:

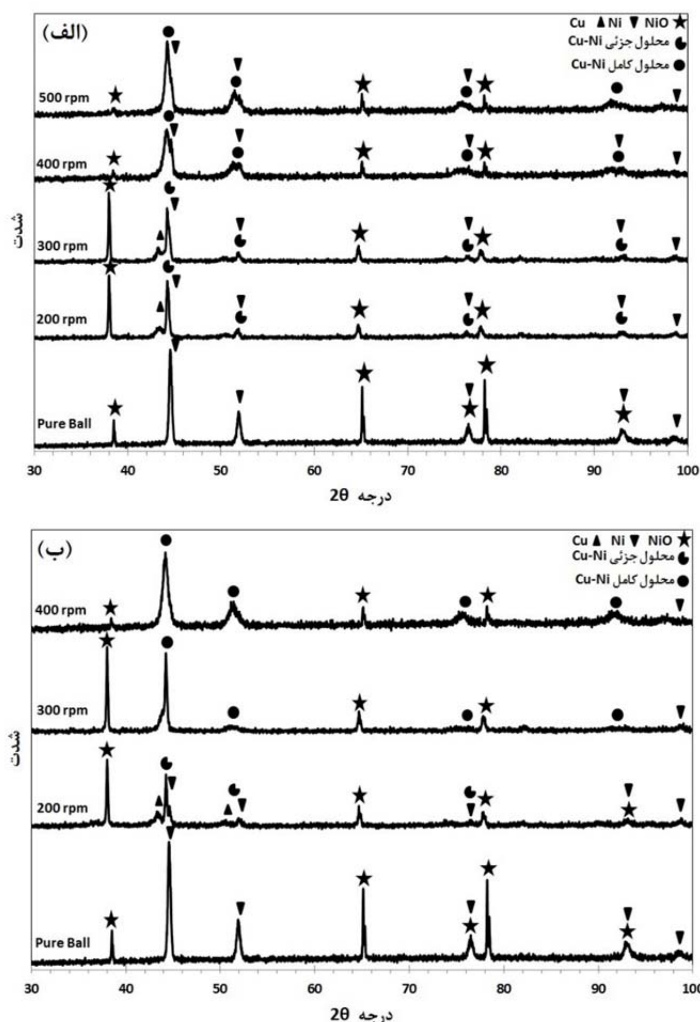


$$NiO + 2(C_{12}H_{25}COOH) \rightarrow Ni(C_{12}H_{25}COO)_2 + H_2O \quad (۷)$$

انجام واکنش فوق مستلزم گرفتن یک H^+ از اسید می باشد اسید استئاریک تمایل زیادی برای انجام واکنش فوق ندارد و براحتی H^+ خود را از دست نمی دهد، لذا بایستی واکنش به آرامی و در درجه حرارت بالا صورت گیرد. که این شرایط با توجه به افزایش دما حین فرآیند آسیاکاری قابل دستیابی می‌باشد.



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پودرهای باقیمانده در محفظه‌ی آسیاکاری برحسب سرعت آسیاکاری در دو حالت اسکن سریع و آهسته (الف و ب) برای نمونه های گروه ۱ و (ج و د) برای نمونه های گروه ۲



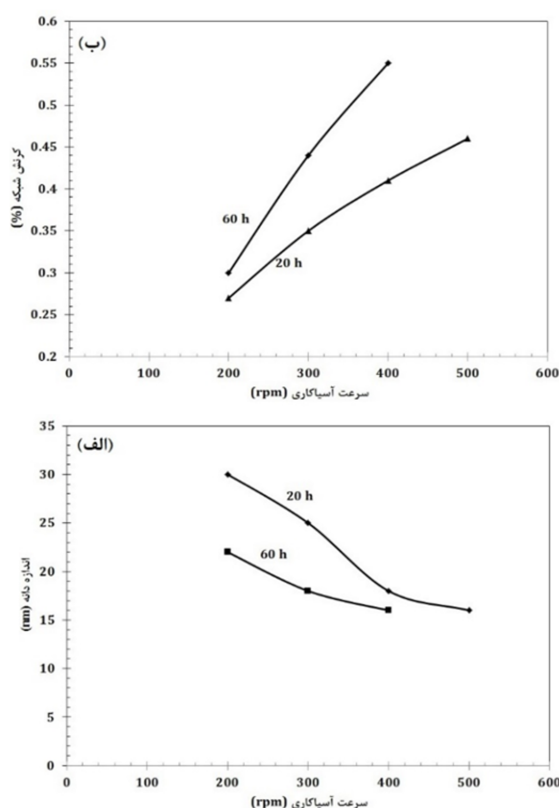
شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به سطح گلوله برحسب سرعت آسیاکاری (الف) برای نمونه‌های گروه ۱؛ (ب) برای نمونه‌های گروه ۲

بررسی تغییرات اندازه دانه. در سیستم Cu-Ni تقریباً در کل عملیات آلیاژسازی مکانیکی به خصوص در مراحل نهایی، جوش سرد ذرات فرآیند غالب می باشد که به عنوان مکانیزم پیشنهادی توسط هلسترن [۳۷] مطرح شده است. از دیدگاه میکروسکوپی، ساختار لایه لایه ای ایجاد شده توسط فرآیند جوش سرد متشکل از دانه های با چیدمان پیچیده نابجایی‌ها می‌باشد که با ادامه عملیات آلیاژسازی مکانیکی، این نوع نقص کریستالی به یک ساختار ریزدانه تبدیل می‌شود. به این صورت که، با تبدیل مرزدانه کم زاویه به مرزدانه زاویه زیاد، دانه‌های اصلی به دانه‌های ریزتر تبدیل می‌شوند [۱٦]. این مطلب توسط کوترش [۳۸] و ژیاو [۳۹] برای آلیاژهای پایه مسی بررسی شده است، که نتایج مطالعات آنها حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان و سرعت آسیاکاری، پارامتر اندازه دانه روند کاهشی و پارامتر کرنش شبکه، روند افزایشی دارد. همچنین می‌توان مشاهده کرد که نرخ این تغییرات برحسب مدت زمان برای سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مراتب شدیدتر از نرخ تغییرات برای سرعت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد.

شکل (٤-الف) تغییرات اندازه‌ی دانه بر حسب سرعت آسیاکاری در سرعت‌های مختلف برای گروه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. همانطور که در بخش ۲-۳-۲ محاسبه شد، با افزایش سرعت آسیاکاری، انرژی وارده

به پودر افزایش یافته، لذا باعث افزایش تعداد نابجایی‌ها شده و تشکیل مرزهای فرعی و نهایتا مرزدانه‌های جدید میسر می‌گردد، که نتیجه آن کاهش اندازه دانه می‌باشد. این روند کاهش اندازه دانه برای هر دو گروه نمونه‌ها قابل مشاهده است، با این تفاوت که برای گروه ۲ با نرخ شدیدتری آغاز گردیده است.

نتایج بررسی‌های گرروپاز [٤٠] نشان می‌دهد که در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سیستم‌های نرم فلزی جهت تشکیل محلول جامد، بایستی اندازه دانه به کمتر از ۲۰ نانومتر برسد. که این مطلب با نتایج این مقاله مطابقت دارد. همانطور که در شکل (٤) ملاحظه می‌گردد، اندازه دانه در نمونه‌های ٤۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ و در نمونه‌های ۳۰۰ و ٤۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، به زیر ۲۰ نانومتر رسیده است و از طرفی تشکیل و تکمیل محلول جامد کامل در این نمونه ها در شکل (۲) قابل ملاحظه می‌باشد.



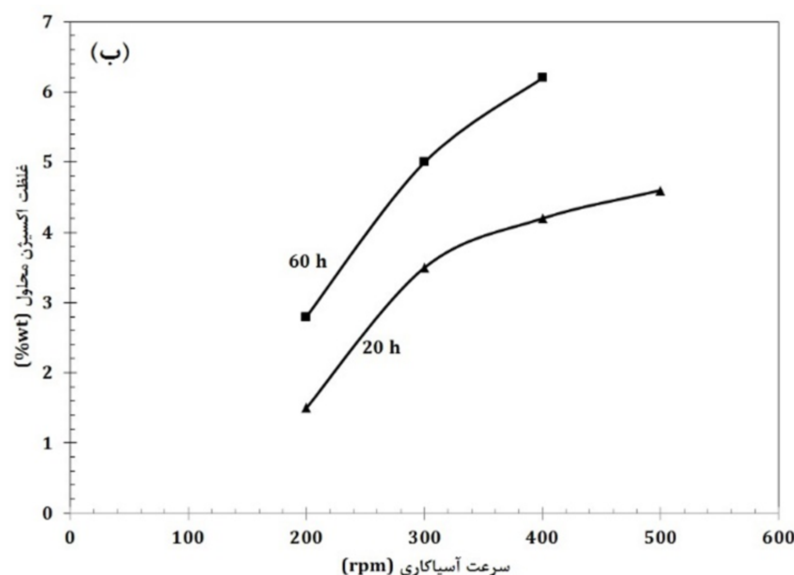
شکل ٤ تغییرات (الف) اندازه‌ی دانه؛ (ب) کرنش شبکه بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه‌های گروه ۱ و ۲

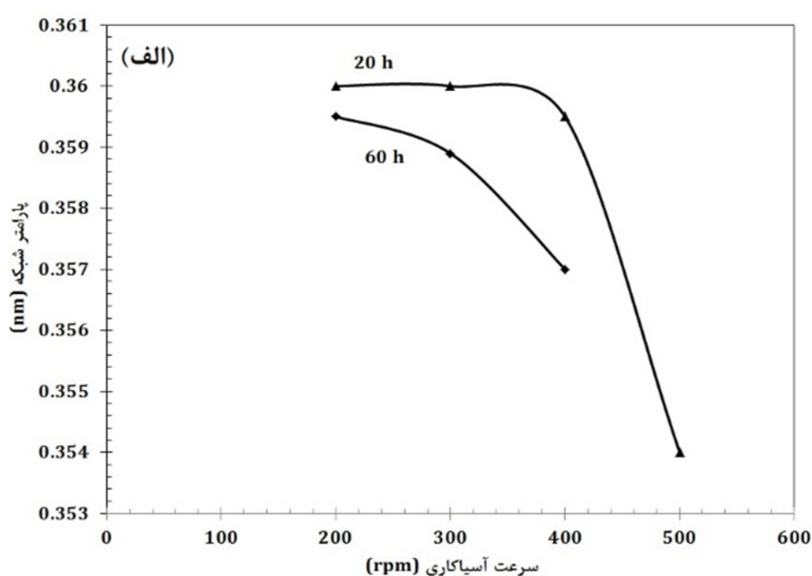
بررسی تغییرات کرنش شبکه. در این تحقیق، کرنش شبکه برای هر نمونه از روی شیب خط راست نمودار حاصله از رابطه ویلیامسون- هال به دست آمده است. شکل (٤-ب) نمودار تغییرات کرنش شبکه بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. مطابق بررسی‌های صورت گرفته افزایش سرعت آسیاکاری موجب شده تا انرژی بیشتری به پودر وارد گردد و شدت آسیاکاری بالا رود که این پدیده توسط محققان مختلفی گزارش شده است [٤١]. در واقع با افزایش شدت آسیاکاری تغییر شکل مکانیکی و عیوب کریستالی به ویژه نابجایی‌ها و جاهای خالی اتمی تشدید می‌شود [٤٢]؛ بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش این پارامتر مقدار کرنش شبکه روند افزایشی داشته باشد. این مطلب در شکل (٤-ب) مشاهده می‌گردد، ضمن اینکه با افزایش مدت زمان آسیاکاری روند افزایش کرنش شبکه برحسب سرعت آسیاکاری تشدید گردیده است.

بررسی تغییرات پارامتر شبکه. نحوۀ تغییرات پارامتر شبکه‌ی مس بر حسب سرعت آسیاکاری در شکل (۵-الف) آورده شده است. بر اساس این نمودار، در سرعت‌های کمتر از ۵۰۰ دور بر دقیقه تغییرات چندانی در پارامتر شبکه ملاحظه نمی گردد. در واقع با افزایش سرعت آسیاکاری تا ٤۰۰ دور بر دقیقه روند تقریباً ثابتی برای پارامتر شبکه مشاهده می‌گردد؛ که عوامل احتمالی زیر می توانند بر این فرآیند حاکم باشند: اولاً، افزایش انرژی ناشی از بالا رفتن سرعت آسیاکاری موجب افزایش شدت آسیاکاری شده و به تدریج در اثر برخورد گلوله‌ها به یکدیگر و دیواره‌ی محفظه، ذرات نیکل از گلوله‌ها جدا و وارد ساختار شبکه‌ی مس شده و به واسطه‌ی شعاع اتمی کوچک‌تر نیکل نسبت به مس، پارامتر شبکه کاهش یافته است. دوما، افزایش دما حین عملیات آسیاکاری عاملی برای جذب بیش تر اکسیژن محسوب می‌شود (شکل (۵-ب)) و پارامتر شبکه به

واسطه‌ی ورود مقدار بیشتر اکسیژن که به صورت بین نشین در ساختار کریستالی مس قرار گرفته‌اند، افزایش یافته است [٤٣]. در مجموع، برآیند این دو عامل سبب ثابت باقی ماندن پارامتر شبکه شده است (شکل (۵- الف))؛ اما به نظر می رسد در سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به خاطر ورود مقدار زیاد نیکل در شبکهٔ اتمی مس، پارامتر شبکه به طور محسوسی کاهش می‌یابد. در مورد گروه ۲ روند آهسته کاهش پارامتر شبکه قابل ملاحظه می باشد. لازم به ذکر است که دو عامل برای ورود اکسیژن به داخل شبکه کریستالی آلیاژ می‌توان متصور شد:

۱. به علت استفاده از عامل کنترل کننده واکنش (اسید استئاریک) و ۲. وجود لایه نازکی از اکسید نیکل بر روی گلوله‌های نیکلی.

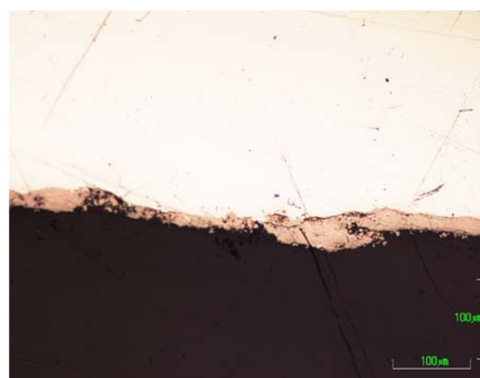




شکل ۵ منحنی تغییرات (الف) پارامتر شبکه؛ (ب) غلظت اکسیژن بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه های گروه ۱ و ۲

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (٦) مربوط به سطح مقطع برش عرضی گلوله پوشش‌دهی شده می‌باشد، که با استفاده از میکروسکوپ نوری تهیه گردیده است. با توجه به این تصویر می‌توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.



شکل ٦ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع برش عرضی گلوله برای نمونه ۱۰ ساعت گروه ۱

در شکل (۷) و (۸) با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سه نمای مختلف به بررسی نمونه‌های گروه ۱ و ۲ پرداخته شده است، به این صورت که: ۱. تصاویر سمت چپ مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح گلوله های آسیاکاری شده می‌باشند، به همراه یک تصویر کوچک ماکروسکوپی از سطح گلوله که توسط دوربین عکاسی دیجیتال تهیه گردیده است. ۲. تصاویر وسط مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی لایه پوشش تشکیل شده بر روی گلوله می‌باشند که به منظور تشخیص بهتر، با استفاده از یک خط عمودی از گلوله مجزا شده است. ۳. تصاویر سمت راست مربوط به تصاویر میکروسکوپی از پودر باقیمانده از فرآیند آسیاکاری می باشند که به منظور بررسی مورفولوژی ذرات پودر ارائه شده است.

با توجه به شکل (۷) موارد ذیل ملاحظه می‌گردد:

۱. با مقایسه تصویر ذرات پودر مجزا با تصویر ذرات پودری که بر روی سطح گلوله برای هر نمونه می‌توان دریافت که، ذرات پودر مجزا و ذرات پودر سطحی از لحاظ مورفولوژی مشابه می باشند. شاید علت آن این‌گونه باشد که مطابق شکل وسط نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه، قسمتی از پوشش در حال جدا شدن از سطح می‌باشد، لذا ذرات پودر بعضا ذراتی هستند که از سطح پوشش جدا شده‌اند، و بنابراین دارای مورفولوژی مشابه هستند.

۲. مورفولوژی سطح گلوله دارای پستی بلندی‌های متعددی است که ناشی از برخورد مکرر گلوله‌ها به یکدیگر و به جداره محفظه می‌باشد.

۳. همانطور در بند ۱ اشاره شد، در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه محل شکست قابل ملاحظه است، این در حالی است که در تصویر سمت راست این نمونه نیز محل جوش سرد مشاهده می گردد، لذا می توان نتیجه گرفت که در این نمونه پدیده شکست و جوش سرد همزمان شده و احتمالا به تعادل رسیده‌اند.

٤. با افزایش سرعت آسیاکاری ملاحظه می گردد که ترک‌ها و شکست‌های احتمالی در قسمت پوشش کمتر گردیده و در مجموع پیوستگی پوشش بهبود یافته است.

٥. مورفولوژی سطح پوشش در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه یکنواخت تر و هموارتر به نظر می آید. البته تصویر ماکروسکوپی این نمونه هم براق تر از سایر نمونه ها دیده می شود، که علت آن به میزان مسطح و صیقلی بودن سطح مربوط می گردد.

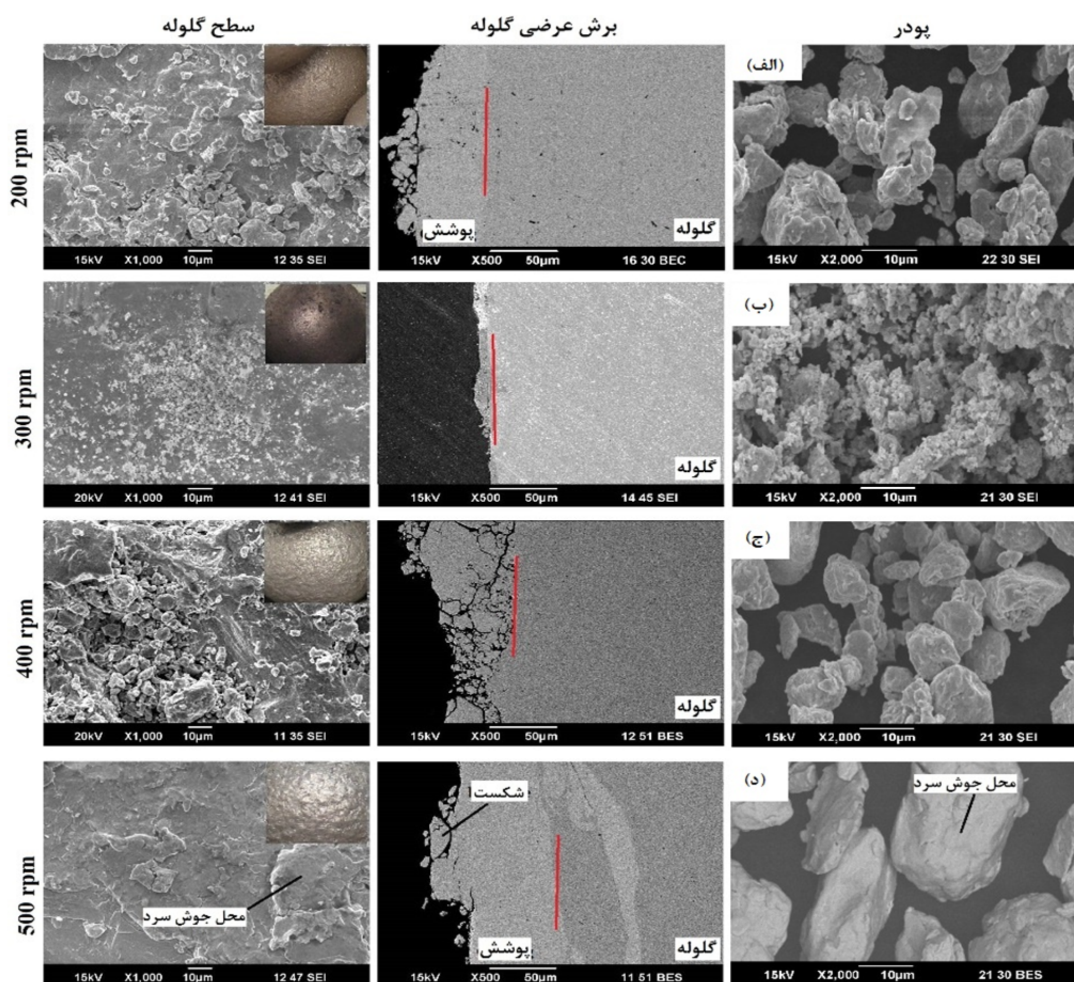
٦. روند تغییرات اندازه ذرات بعد از ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایشی بوده که با یکنواختی بیشتر آن همراه است.

۷. پوشش ایجاد شده بر روی سطح گلوله در سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه ضخامتی حدود ۵۰ میکرومتر دارد، این ضخامت برای نمونه ۳۰۰ دور بر دقیقه به حداقل مقدار ممکن رسیده است. اما برای نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه ضخامت مجددا به حدود ۵۰ میکرومتر رسیده است، ولی با این اختلاف که بخش هایی از پوشش به لایه های زیرین سطح گلوله نیز راه یافته و احتمالا باعث افزایش چسبندگی به سطح گلوله نسبت به سرعت‌های کمتر گردیده

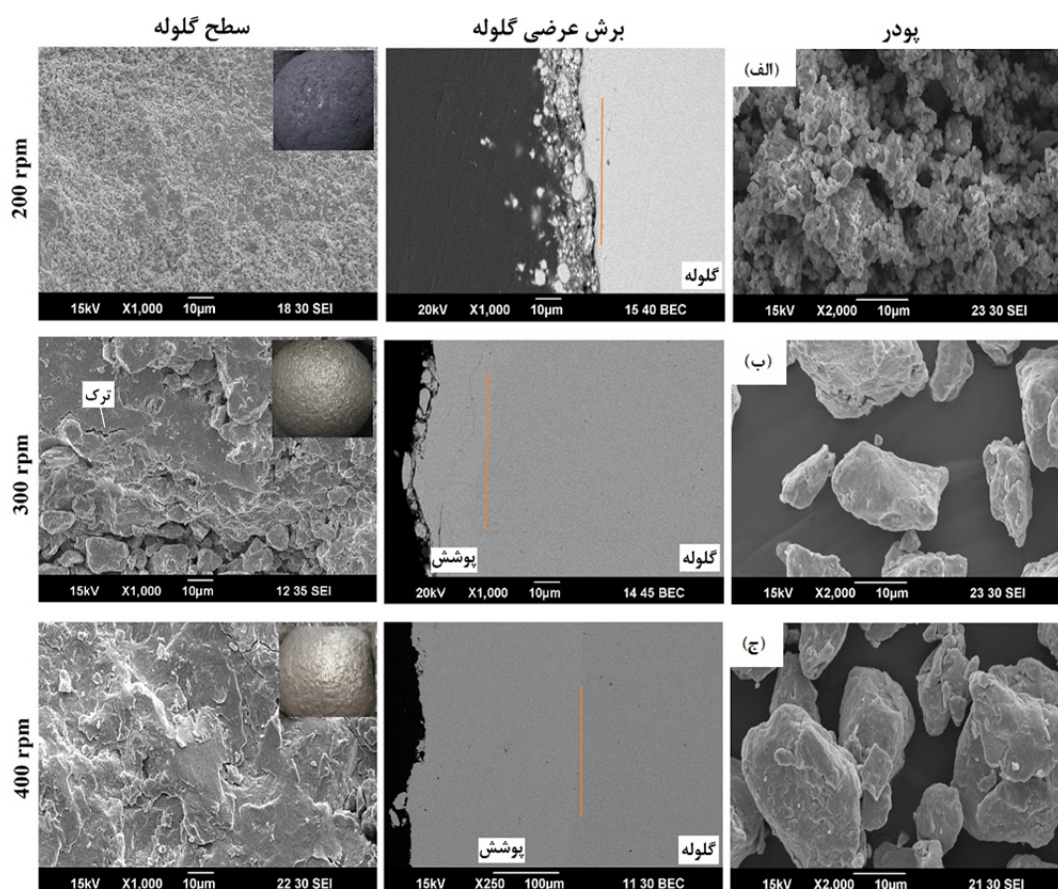
است.

۸. نتایجی که گرروپاز برای سیستم‌های پودری فلـزات نرم بدست آورده است، نشان می دهد کـه از شـروع فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تا مراحل میانی عملیـات، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می‌باشد [۱٦]. این مطلب با کاهش اندازه ذرات در گـروه ۱ از ۲۰۰ بـه ۳۰۰ دور بر دقیقه (شکل ۷) و در گـروه ۲ از نمونـه خام به نمونه ۲۰۰ دور بـر دقیقـه (شـکل ۸) انطبـاق دارد.

شکل (۸) مشابه شـکل قبـل نشـان دهنـده تصـاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در سـه جهـت مختلـف البته برای نمونه هـای گـروه ۲ مـی‌باشـد. بـا دقـت در تصاویر شکل (۸) عـلاوه بـر تائیـد مطالـب مـذکور در خصوص شکل (۷)، می‌توان دریافت کـه: ۱. بـه اسـتثنا نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه در باقی نمونه‌ها، پوشش ایجاد شده در گروه ۲ به مراتب یکنواخت‌تـر و ضـخیم‌تـر از گروه ۱ می‌باشد. ۲. افـزایش انـرژی آسـیاکاری، باعـث بهبود یکنواختی مورفولـوژی ذرات و سـطح پوشـش و همچنین افزایش ضخامت پوشش می گردد. ۳. افـزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقـوع یکنـواختی انـدازه و مورفولوژی ذرات در سرعت‌های پایین‌تر می‌گردد. ٤. از لحاظ ظاهری، صاف‌ترین سطح متعلـق بـه نمونـه ۵۰۰ دور بر دقیقـه گـروه ۱ مـی‌باشـد و بیشـترین ضـخامت پوشش نیز متعلق به نمونه ٤۰۰ دور بـر دقیقـه گـروه ۲ (در حدود ۲۰۰ میکرومتر) می‌باشد.



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰؛ ج) ٤۰۰؛ د) ۵۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۱



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰ ج) ٤۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۲

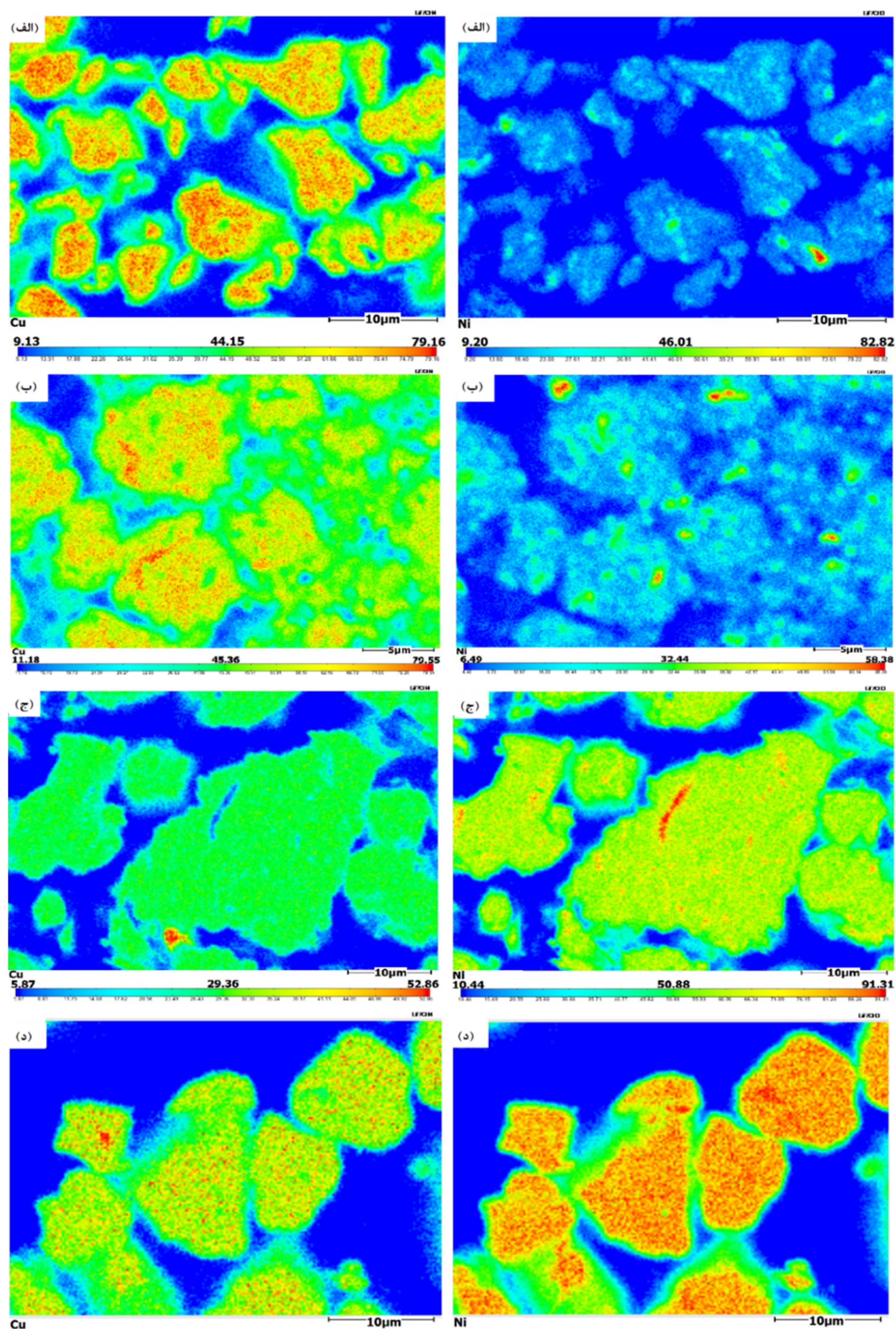
نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی

بررسی توزیع عنصری در پودرها. به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر نیکل و مس در ذرات پودر و پوشش ایجاد شده بر روی گلوله‌ها از آنالیز پروب الکترونی استفاده گردید. در شکل (۹) و (۱۰) این بررسی برای ذرات پودر قابل مشاهده می باشد. با توجه به این شکل مطالب ذیل استنباط می گردد:

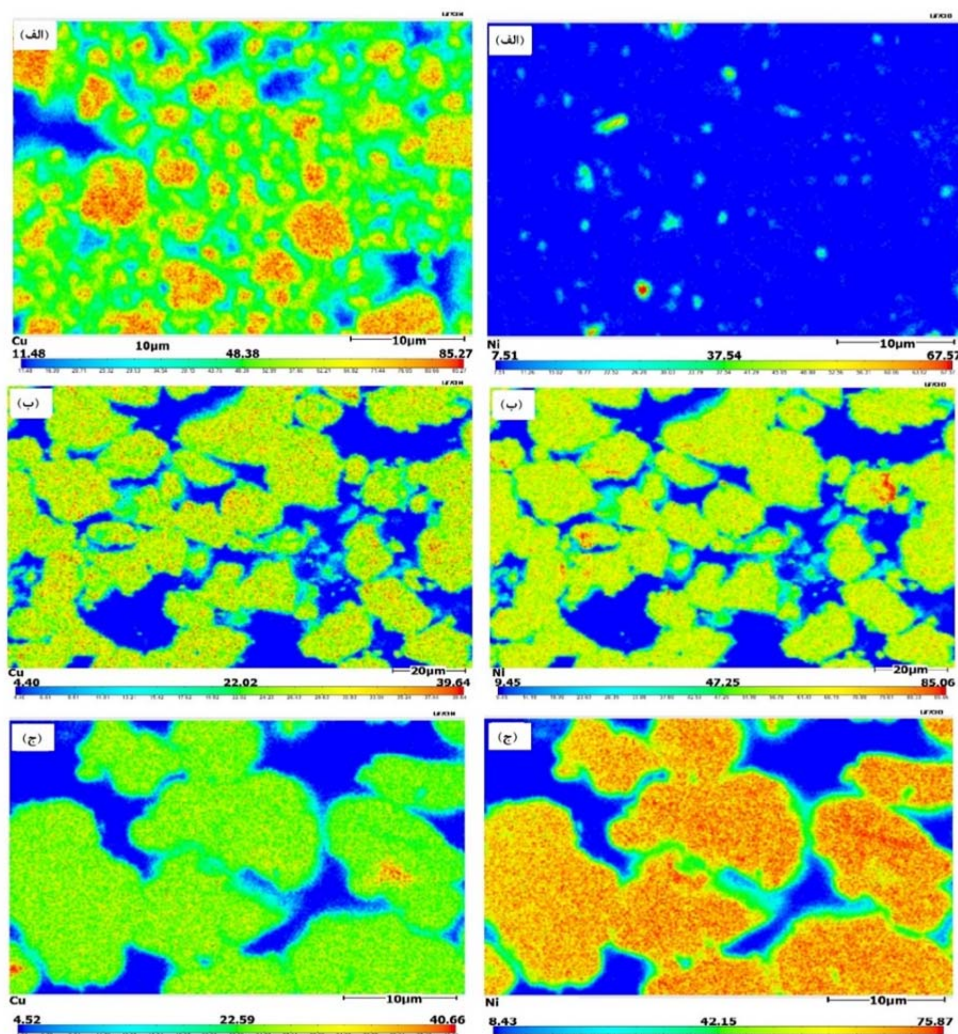
۱. با افزایش سرعت آسیاکاری میزان غلظت نیکل در ساختار کریستالی مس افزایش می یابد.
۲. تقریباً در تمامی نمونه ها رگه ها و ذرات درشتی از نیکل در داخل پودر قابل مشاهده است، که نشان دهنده جدایش لایه های نیکل در شرایط مختلف آسیاکاری از سطح گلوله می‌باشد.
۳. ملاحظه می‌گردد که در نمونه‌های ٤۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ غلظت نیکل از غلظت مس بیشتر شده است. به طوری که غلظت نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ٤۰۰ دور بر دقیقه رسیده است.

نهایتا با توجه به تصاویر شکل (۹) و (۱۰) می توان مکانیزمی با مراحل ذیل برای این فرآیند متذکر شد:

۱. جدا شدن لایه‌های نیکل از سطح گلوله، ۲. ورود لایه های نیکل به داخل پودر مس، ۳. ریز شدن لایه‌های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ٤. حل شدن آنها در ساختار کریستالی مس و ۵. نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.



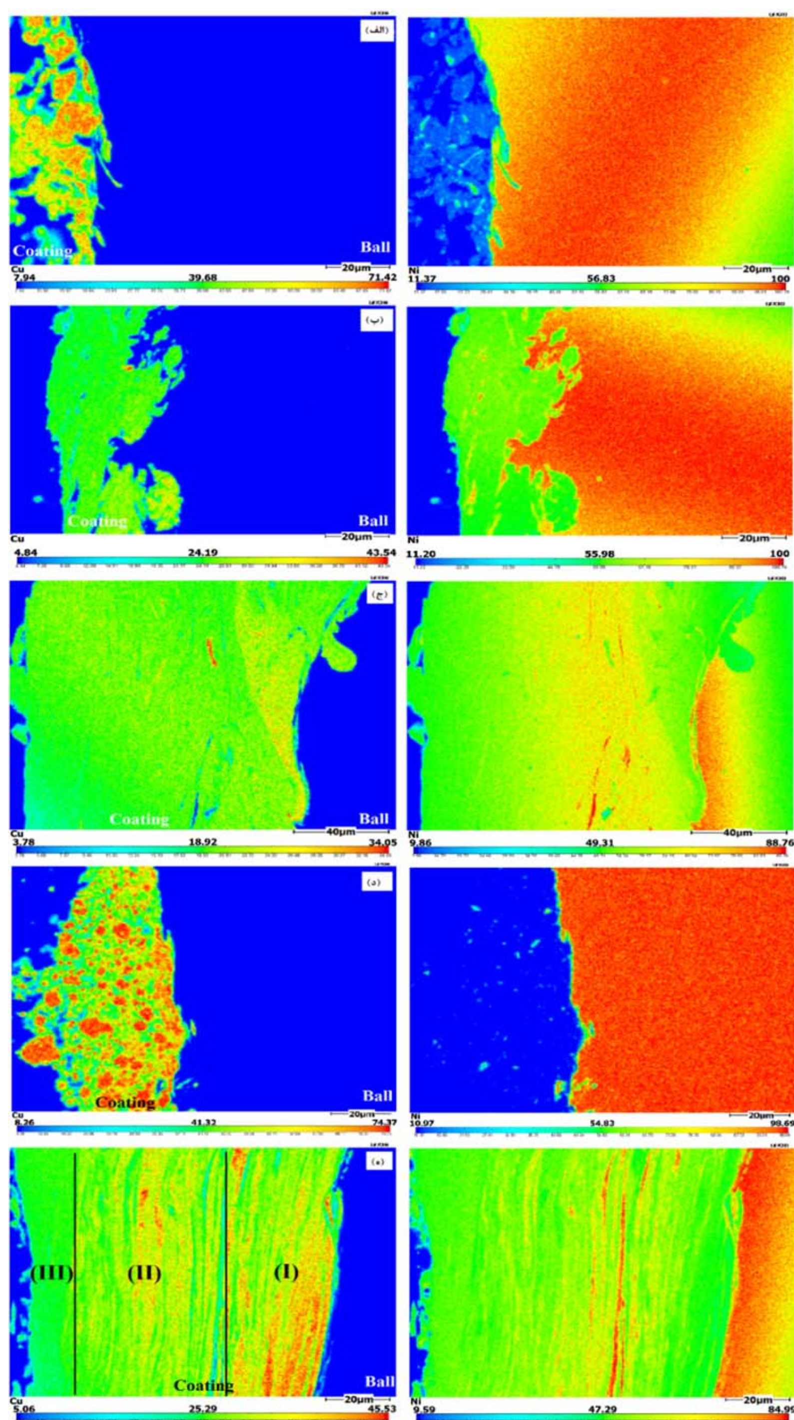
شکل ۹ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰؛ ج) ٤۰۰؛ د) ۵۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۱۰ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۲ الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰؛ ج) ٤۰۰ دور بر دقیقه

بررسی سطح مقطع برش عرضی گلوله ها. در شکل (۱۱) نتایج آنالیز پروب الکترونی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی توزیع عنصری پوشش برای هر دو گروه ۱ و ۲ ارائه گردیده است. با عنایت به این تصاویر مطالب ذیل استخراج می گردد: ۱. در هر دو گروه با افزایش سرعت آسیاکاری ضخامت پوشش و یکنواختی توزیع عناصر در منطقه پوشش افزایش یافته است. ۲. در نمونه‌های ۲۰۰ دور بر دقیقه در هر دو گروه، ذرات درشت مس در قسمت پوشش قابل مشاهده است. ۳. در نمونه‌ی ٤۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، روند منطقی در قرارگیری لایه‌های پوشش به نظر می‌رسد، به این صورت که در لایه های اولیه پوشش (لایه های نزدیک به سطح گلوله) مخلوط غنی از مس وجود دارد، در لایه‌های قسمت دوم مخلوط متناسبی از مس و نیکل و نهایتا در قسمت سوم ترکیب محلول جامد نیکل و مس قابل مشاهده است. که این روند، مکانیزم پیشنهادی جهت تشکیل پوشش در این سیستم را (بخش ۳-۳-۱، بند ۳) تقویت می نماید. ضمنا با توجه به لایه های متناوب غنی از مس در سطح گلوله در تصویر (ه) شکل (۱۱)، این فرضیه نیز محتمل است که فرآیند چسبیدن مس به گلوله به صورت لایه ای بوده است؛ به طوری که احتمالاً در هر بار ضربه گلوله، مقداری از ذرات مس روی سطح گلوله فشرده شده است و به مرور زمان تحت تاثیر دمای موضعی بالا،

نفوذ نموده است. لذا بخشی از محلول جامد مس-نیکل در اثر چسبیدن و نفوذ تدریجی مس به سطح گلوله صورت گرفته است. از مقایسه تصاویر شکل (۹)، (۱۰) و (۱۱) می توان دریافت که توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر برای هر نمونه از انطباق بالایی برخوردار است.



شکل ۱۱ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در برش عرضی از سطح مقطع گلوله‌ها برای گروه ۱ الف) ۲۰۰؛ ب) ٤۰۰؛ ج) ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ د) ۲۰۰؛ ه) ٤۰۰ دور بر دقیقه

نتیجه‌گیری

نتایج قابل استنباط از این مقاله عبارتند از:

۱. با افزایش سرعت آسیاکاری، سرعت برخورد گلوله‌ها افزایش، انرژی جنبشی هر ضربه افزایش، اندازه دانه کاهش، کرنش شبکه افزایش و پارامتر شبکه کاهش می‌یابد.

۲. با توجه به نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های پودری مشخص شد که تکمیل تشکیل محلول جامد برای گروه ۱ در ٤۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲، در ۳۰۰ دور بر دقیقه حاصل شده است.

۳. با توجه به روند کاهش اندازه ذرات در گروه ۱ از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقیقه و در گروه ۲ از نمونه خام به نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌توان نتیجه گرفت که، در عملیات آلیاژسازی مکانیکی سیستم نیکل-مس، از شروع فرآیند تا مراحل میانی، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می‌باشد.

٤. افزایش انرژی آسیاکاری، باعث بهبود یکنواختی مورفولوژی ذرات و سطح پوشش و همچنین افزایش ضخامت پوشش و یکنواختی آن از لحاظ توزیع عناصر می‌گردند. همچنین افزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقوع این مطالب در سرعت‌های پایین‌تر می‌گردد.

۵. مقایسه نتایج آنالیز پروب الکترونی مشخص می نماید که برای هر نمونه توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر از انطباق بالایی برخوردار هستند.

٦. از لحاظ ظاهری، صاف ترین سطح متعلق به نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ و بیشترین ضخامت پوشش متعلق به نمونه ٤۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ (در حدود ۲۲۰ میکرومتر) می‌باشد.

۷. با توجه به آنالیزها می‌توان دریافت که در تمامی نمونه‌ها، پوشش ایجاد شده و در برخی از نمونه‌ها پوشش از چسبندگی بالایی برخوردار می‌باشد، بدین مفهوم که احتمالا در محل اتصال پوشش به زمینه و خود پوشش، تخلخل و ترک میکروسکوپی دیده نمی‌شود. همچنین با توجه به تصویر میکروسکوپ نوری از برش عرضی گلوله می‌توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.

۸. با توجه به آنالیزهای انجام گرفته، می‌توان برای این فرآیند مکانیزمی با مراحل ذیل پیشنهاد نمود: ۱) جدا شدن لایه‌های نیکل از سطح گلوله، ۲) ورود لایه-های نیکل به داخل پودر مس، ۳) ریز شدن لایه‌های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ٤) حل شدن آنها در ساختار کریستالی مس و ۵) نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

تشکر و قدردانی

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان به علت حمایت مالی و از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه Kumamoto ژاپن به خاطر حمایت در انجام آنالیزهای مربوط به این تحقیق نهایت سپاسگزاری را دارد.

مراجع

1. Suryanarayana C.K., "Nanocrystalline materials-Current research and future directions", *Hyperfine Interactions*, Vol. 130, pp. 5-44, (2000).
2. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J., "Mechanical properties of nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 51, pp. 427-556, (2006).
3. Gleiter H., "Nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 33, pp. 223-315, (1989).
4. Fecht H., "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical

attrition", *Nanostructured Materials*, Vol. 1, pp. 125-130, (1992).

5. Takacs L., Baláž P., Torosyan A., "Ball milling-induced reduction of MoS2 with Al", *Journal of materials science,* Vol. 41, pp. 7033-7039, (2006).
6. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
7. Bateni M., Mirdamadi S., Ashrafizadeh F., Szpunar J., Drew R., "Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139, pp. 192-199, (2001).
8. Shams El Din A., El Dahshan M., Taj El Din A., "Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl solutions", *Desalination*, Vol. 130, pp. 89-97, (2000).
9. Jena P., Brocchi E., Motta M., "Preparation of Cu-Ni alloys through a new chemical route", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 1107-1112, (2004).
10. Glibin V., Kuznetsov B., Vorobyova T., "Investigation of the thermodynamic properties of Cu–Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting", *Journal of alloys and compounds,* Vol. 386, pp. 139-143, (2005).
11. Chatterjee J., Bettge M., Haik Y., Jen Chen C., "Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu–Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia applications", *Journal of magnetism and magnetic materials,* Vol. 293, pp. 303-309, (2005).
12. Niu H., Chen Q., Lin Y., Jia Y., Zhu H., Ning M., "Hydrothermal formation of magnetic Ni–Cu alloy nanocrystallites at low temperatures", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1054, (2004).
13. Bettge M., Chatterjee J., Haik Y., "Physically synthesized Ni-Cu nanoparticles for magnetic hyperthermia", *Biomagnetic research and technology*, Vol. 2, pp. 4, (2004).
14. Durivault L., Brylev O., Reyter D., Sarrazin M., Bélanger D., Roué L., "Cu–Ni materials prepared by mechanical milling: their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium", *Journal of alloys and compounds,* Vol. 432, pp. 323-332, (2007).
15. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Comparison of grain size distributions obtained by XRD and TEM in milled FCC powders", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1195-1204, (1999).
16. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1123-1132, (1999).
17. Hellstern E., Fecht H., Garland C., Johnson W., McCandish L., Polk D., et al., "Multicomponent ultrafine microstructures", *Proceedings of Materials Research Society*, pp. 137-142, (1989).
18. Karimbeigi A., Zakeri A., Sadighzadeh A., "Effect Of Composition And Milling Time On The Synthesis Of Nanostructured Ni-Cu Alloys By Mechanical Alloying Method", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering,* Vol. 10, (2013).
19. Subramanian P.R., Phase diagrams of binary copper alloys, Vol. 10: Asm Intl, (1994).

20. Weertman J.R., "Mechanical behavior of nanocrystalline metals", William Andrew Publishing, 13 Eaton Avenue, Norwich, NY 13815, USA, pp. 397-421, (2002).
21. Kuschke W.M., Keller R.M., Grahle P., Mason R., Arzt E., "Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 86, pp. 804-813, (1995).
22. Kaffash H., Shokuhfar A., Rezaie H.R., Mostaed E., Mostaed A., "Effects of Milling Time and Impact Force on the Mutual Diffusion of Cu and Fe during Synthesis of Nanostructured Fe-50% Cu Alloy via Mechanical Alloying Process", *Defect and Diffusion Forum*, pp. 1262-1266, (2010).
23. Lü L., Lai M., Zhang S., "Fabrication of NiAl intermetallic compound using mechanical alloying technique", *Journal of materials processing technology,* vol. 48, pp. 683-690, (1995).
24. Suryanarayana C., Norton M.G., "X-ray diffraction: a practical approach", *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 4, pp. 513-515, (1998).
25. Pabi S., Joardar J., Manna I., Murty B., "Nanocrystalline phases in CuNi, CuZn and NiAl systems by mechanical alloying", *Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 149-152, (1997).
26. Barret C.S., “Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data”, McGraw-Hill book Company, (1952).
27. Lemine O., Alyamani A., Sajieddine M., Bououdina M., "Characterization of α-Fe 2 O 3 nanoparticles produced by high energy ball milling", *Proceedings of the 1st WSEAS international conference on Nanotechnology,* pp. 66-69, (2009).
28. Suryanarayana C., Norton M.G., “X-ray diffraction: a practical approach”, Springer, (1998).
29. Tilley R.J., “Crystals and crystal structures:, John Wiley & Sons, (2006).
30. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
31. Abdellaoui M., Gaffet E., "A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled NiZr", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 209, pp. 351-361, (1994).
32. Abdellaoui M., Gaffet E., "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 1087-1098, (1995).
33. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2437-2444, (1995).
34. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part II. development of computational modeling programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2431-2435, (1995).
35. Maurice D.R., Courtney T.H., "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metallurgical*

Transactions A, Vol. 21, pp. 289-303, (1990).

36. Cangiano M.A, Ojeda M.W., Carreras A.C., González J.A., Ruiz M.C., "A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides", *Materials Characterization*, Vol. 61, pp. 1135-1146, (2010).
37. Fecht H., Hellstern E., Fu Z., Johnson W., "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 21, pp. 2333-2337, (1990).
38. Kotresh M., Benal M., "Review: Copper Based Shape Memory Alloy For Reinforcing Into Adaptive Composites", (2014).
39. Xiao Z., Li Z., Fang M., Xiong S., Sheng X., Zhou M., "Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy on microstructure and properties of Cu–Al–Ni–Mn alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 488, pp. 266-272, (2008).
40. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Particle size evolution in Cu-15at% Al mechanically alloyed", *Nanostructured Materials*, Vol. 10, pp. 1209-1222, (1998).
41. Farahbakhsh I., Zakeri A., Manikandan P., Tanaka S., Hokamoto K., "Effect of Mechanical Alloying Parameters on the Formation of Ni--Cu Solid Solution Coating on the Ni Balls", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, pp. 01BE06-01BE06-7, (2011).
42. Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Johnson W.L., "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *Journal of Materials Research,* Vol. 7, pp. 1751-1761, (1992).
43. El-Eskandarany M.S., “Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials”, Noyes Publications, (2001).